

レーザー多光子分光法によるNO分子超励起状態における脱励起過程の研究

著者	藤井 朱鳥
号	37
学位授与番号	1017
URL	http://hdl.handle.net/10097/38241

氏名・(本籍)	ふじ 藤	い 井	あす 朱	か 鳥
学位の種類	博	士	(理	学)
学位記番号	理	第	1	0 1 7 号
学位授与年月日	平	成	5 年 9 月 22 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該等			
最終学歴	平成元年 8 月 東北大学大学院理学研究科 (後期 3 年の課程) 化学専攻退学			
学位論文題目	レーザー多光子分光法による NO 分子超励起状態における 脱励起過程の研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 三 上 直 彦 教 授 安 積 徹 助 教 授 江 幡 孝 之			

論文目次

第 1 章	序論
第 2 章	実験
第 3 章	超励起リユードベリ状態の前期解離により生成する原子の共鳴多光子イオン化検出
第 4 章	超励起 7 f リユードベリ状態 ($v=1$) における脱励起過程の回転準位依存性
第 5 章	回転自動イオン化・前期解離競合過程
第 6 章	総括

論文内容要旨

第1章 序論

第1イオン化閾値よりも高エネルギーの領域においても、「超励起状態(superexcited state)」と呼ばれる数多くの中性分子状態が存在する。その一つの例は、振動励起したリユードベリ状態である。この状態においては、電子エネルギーそのものはイオン化閾値より低く、電子は束縛状態にある。しかし、振動エネルギーが存在する事により全内部エネルギーはイオン化閾値を越してしまう。この様な状態では、例えば、振動エネルギーが電子エネルギーに変換されることにより、イオン化連続状態への等エネルギー的な遷移が可能となる。この過程は自動イオン化と呼ばれ、超励起状態の脱励起過程を特徴づけるものとして知られている。一方、高励起電子状態では一般に、(前期)解離過程が脱励起過程として重要である。従って、超励起状態の脱励起は自動イオン化と(前期)解離というふたつの基本的過程間の競合により成り立っていると考えられる。

超励起状態の脱励起過程に関しては今までに数多くの研究が行われているが、その解明は未だ充分ではない。これは以下ふたつのことによる；(1)高エネルギーに位置し、更に状態密度が高い超励起状態を状態選択的に励起することが困難である。このため、過程間競合の電子・振動・回転の各状態に対する依存性はほとんど知られていない。(2)前期解離過程においては電気的に中性のフラグメントが生成するため、その検出が難しい。この問題のため、前期解離過程については、自動イオン化との競合の様相は勿論、その存在すら不確定な場合が多い。また解離チャンネルの同定もごくわずかしかなされていない。

本研究では、これらの問題を解決するために、二重共鳴法による単一回転準位にまで状態選択した励起と、共鳴多光子イオン化を用いた生成フラグメントの検出による前期解離過程の直接観測とを組み合わせた。この方法により、NO分子の超励起リユードベリ状態における自動イオン化・前期解離の競合について、その詳細を明らかにすることを試みた。

第2章 実験

実験の概略を図1に示す。第1のレーザー光により、NO分子を中間状態 $A^2\Sigma^+$ の単一振動・回転準位に励起する。ついで第2のレーザー光により、高リユードベリ状態へと分子を励起する。この2段目の励起においては、遷移が中間状態の単一準位からのものに限られ、更に振動・回転の選択則が働く。そのため、状態密度が高い高励起状態でも、その単一回転準位を選択して励起する事が可能となる。励起された高リユードベリ状態は、振動あるいは回転励起によりその内部エネルギーがイオン化閾値を越えて超励起状態となっている。自動イオン化により生成する NO^+ イオンをモニターしながら、第2の分子励起レーザー光を波長掃引する。これにより、超励起リユードベリ状態からの自動イオン化の様子を示す、「自動イオン化スペクトル」が

得られる。前期解離により生成する窒素あるいは酸素原子は、適当な 2 光子共鳴を利用して、第 3 のレーザー光により内部状態を選択して共鳴イオン化検出される。それぞれの原子生成を第 3 のレーザー光でモニターしながら、第 2 の分子励起レーザー光を波長掃引する。これにより、各解離チャンネルへの前期解離の様子を示す、「原子生成スペクトル」が得られる。自動イオン化スペクトルや原子生成スペクトルの強度は、吸収強度に各脱励起過程の効率を掛けたものになる。中間状態からの発光強度をモニターする蛍光ディップ法により、超励起状態への遷移の吸収強度を見積もった。

第 3 章 超励起リユードベリ状態の前期解離により生成する原子の共鳴多光子イオン化検出

本章では、超励起リユードベリ状態における自動イオン化・前期解離競合の主量子数 (n)、電子軌道角運動量 (l) 依存性について調べた。図 2 に $n! \text{ リユードベリ状態 } (n=8-12, l=s, p, f, v=1) \leftarrow A^2\Sigma^+ (v=1, N=0)$ 遷移による各種のスペクトルを示す。図中に現れている遷移の終状態であるリユードベリ状態は、振動励起 ($v=1$) により励起状態となっている。共鳴多光子イオン化検出により、 $N(^2D)$ 、 $N(^4S)$ 、 $O(^3P)$ の各原子が自動イオン化と競合する前期解離れによって生成している事が分かった。

各原子の生成スペクトルと自動イオン化スペクトル、そして吸収スペクトルの強度分布はそれぞれ異なり、脱励起過程が主量子数と電子軌道角運動量に大きく依存している事が明らかとなった。電子軌道角運動量依存性はとりわけ顕著である。 p リユードベリ状態では $N(^2D)+O(^3P)$ チャンネルへの前期解離が脱励起における主過程であるのに対し、 s リユードベリ状態では自動イオン化が脱励起過程を支配している。 f リユードベリ状態には、 $N(^2D)+O(^3P)$ への前期解離れに加えて、 $N(^4S)+O(^3P)$ チャンネルへの前期解離が自動イオン化の競合過程として存在する事が分かった。この解離チャンネルへの前期解離は今まで全く知られておらず、フラグメントの直接観測を行う事により、今回初めてその存在が明らかとなった。

第 4 章 超励起 $7f$ リユードベリ状態 ($v=1$) における脱励起過程の回転準位依存性

本章では、超励起 $7f$ リユードベリ状態 ($v=1$) に注目し、その脱励起過程を回転準位依存性に至るまで詳細に調べた。図 3 に $7f (v=1) \leftarrow A^2\Sigma^+ (v=1, N=2)$ 遷移による各種スペクトルの回転構造を示す。 $N(^4S)$ 生成スペクトルは 2 本の回転枝を欠いており、 $N(^4S)$ を生成する前期解離が顕著な状態選択性を持つ事が分かった。回転準位の対称性を考察することにより、 $N(^4S)$ 生成は $A^2\Sigma^+$ 状態による $(^4S)+O(^3P)$ チャンネルへの前期解離である事が示された。 f リユードベリ状態では電子軌道角運動量が大きいため ($l=3$)、高い遠心力バリアが存在する。そのため、リユードベリ電子はイオンコアに近づく事がほとんど出来ない。一方、前期解離はイオンコア付近に電子分布を持つ価電子状態との相互作用により起きる。これらのことから、 f リユードベリ状態では前期解離がほとんど起こり得ず、脱励起はもっぱら長距離力に起

因する自動イオン化によると考えられてきた。しかしながら、今回測定された原子生成スペクトル自動イオン化スペクトル強度を吸収スペクトルの強度で規格化する事により、各脱励起過程の相対効率を算出したところ、前期解離は自動イオン化の4倍以上効率が高いことが分かった。すなわち、今まで予期されていた自動イオン化ではなく、前期解離が脱励起過程を支配していた。これによりリユードベリ電子のイオンコアへのごくわずかな接近が、脱励起過程にとっては非常に重要である事が判明した。

7 f 状態($v=1$)の回転準位について、過去に線巾測定を用いて寿命の計測がなされている。その結果、寿命に大きな回転準位依存性がある事が明らかにされたが、その原因は解明されていなかった。脱励起過程が前期解離に支配されているという今回新たに得られた知見を基に、寿命の回転準位依存性を理論的に説明する事が出来た。その結果、7 f リユードベリ状態と価電子状態との直接結合の存在が初めて示された。

第5章 回転自動イオン化・前期解離競合過程

回転エネルギーの電子エネルギーへの変換による自動イオン化を回転自動イオン化と呼ぶ。回転エネルギーは電子あるいは振動エネルギーに比べてごく小さいため、回転自動イオン化は極めて高い主量子数のリユードベリ状態でしか観測されない。しかしながら回転自動イオン化は、振動自動イオン化に比べてはるかに高速の過程であることが知られており、高リユードベリ状態の脱励起過程に大きく寄与していると考えられてきた。しかし、その前期解離との競合については今までほとんど情報がなく、脱励起過程としてどこまで有効なものであるのかは知られていない。そこで本章では、この回転自動イオン化と前期解離との競合を調べた。

図4に二重共鳴蛍光ディップ法により計測して np リユードベリ状態($v=0$, $N^+=12$; N^+ はイオンコアの回転量子数) $\rightarrow A^2\Sigma^+$ 遷移の吸収強度(○)と対応する N (2D) 原子生成スペクトルの強度(▲)を示す。観測した np リユードベリ状態はイオンコアの回転エネルギーによりイオン化閾値を越えている。自動イオン化スペクトルの観測を行うと、図4で矢印により示した主量子数において放出電子の角運動量に対応する回転自動イオン化の顕著な立ち上がりが見られた。しかしながら、これらイオン化の立ち上がりの前後で吸収強度と原子生成強度との間には有意な差は観測されなかった。このことから、前期解離の効率は回転自動イオン化のそれに較べてはるかに高く、np リユードベリ状態の脱励起過程を支配している事が結論された。

第6章 総括

二重共鳴法による状態選択励起とフラグメントの共鳴多光子イオン化検出による前期解離の直接観測の組み合わせは、超励起状態の脱励起過程の研究手法として極めて有効である事を本研究は示した。具体的には NO 分子の超励起リユードベリ状態を対象として、以下の事を明らかにした；(1)複数の前期解離過程が自動イオン化と競合している。(2)脱励起過程間の競合は主量子数、電子軌道角運動量、そして回転準位に大きく依存する。(3) f リユードベリ状態のよう

な高電子軌道角運動量状態においても、予測されていた自動イオン化ではなく、価電子状態との直接結合による前期解離が脱励起過程を支配している。(4) p リュードベリ状態では、前期解離が回転自動イオン化よりもはるかに有効な脱励起過程である。

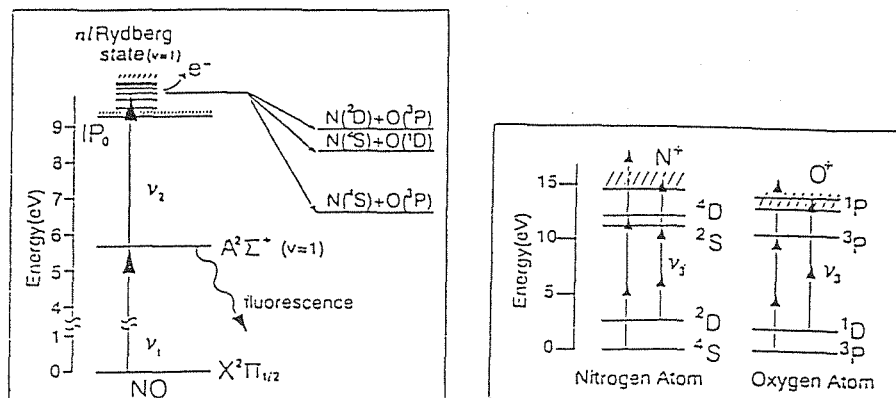


図1 実験の概略：(左)二重共鳴法による NO 超励起リユードベリ状態の励起。(右)共鳴多光子イオン化によるフラグメント原子の検出。

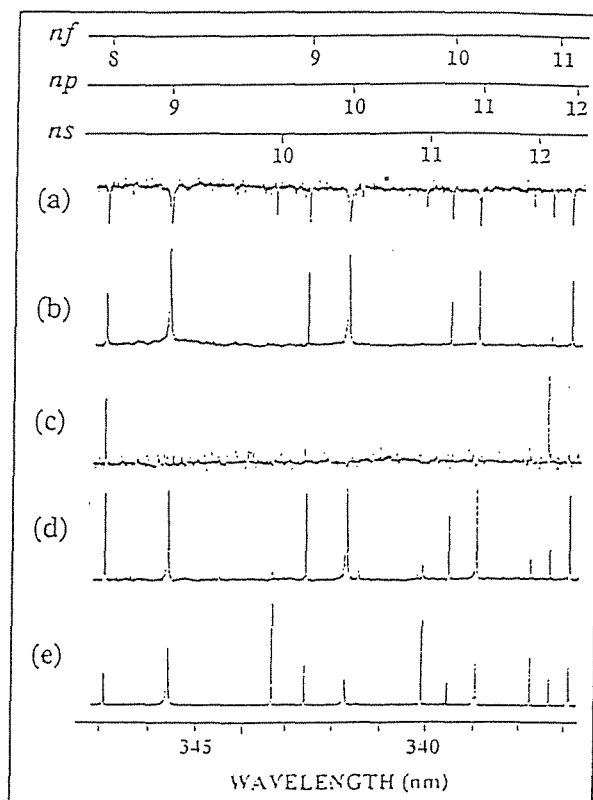


図2 $n'l (\nu'=1, N') \leftarrow A (\nu''=1, N''=0)$ 遷移による (a) 吸収, (b) $N(^2D)$ 生成, (c) $N(^4S)$ 生成, (d) $O(^3P)$ 生成, (e) 自動イオン化スペクトル

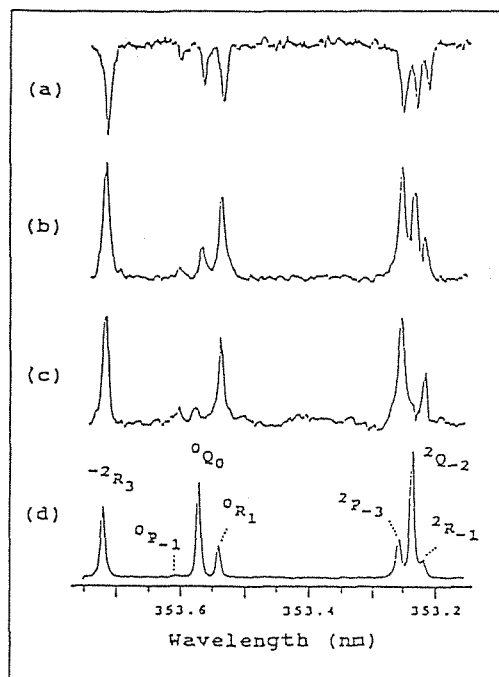


図3 $7f (\nu'=1, N') \leftarrow A (\nu''=1, N''=2)$ 遷移による (a) 吸収, (b) $N(2D)$ 生成, (c) $N(4S)$ 生成, (d) 自動イオン化スペクトル

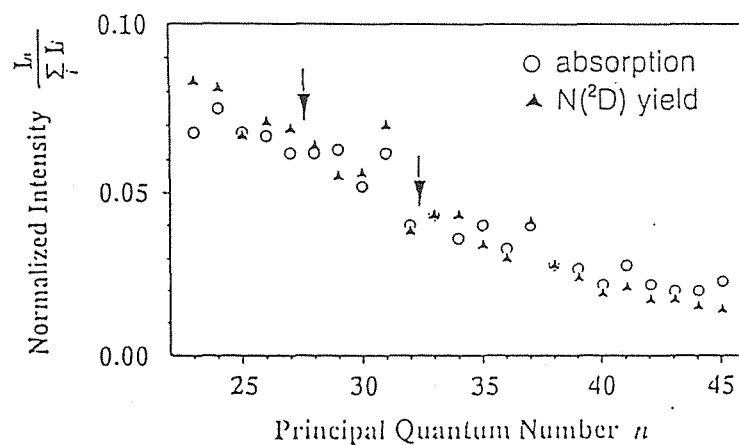


図4 吸収 (○) と $N(2D)$ 生成スペクトル (▲) における np リュドベリ系列の強度分布。図中の矢印は自動イオン化の立ち上がりを示す。

論文審査の結果の要旨

藤井朱鳥提出の論文は、NO 分子のリュードベリ状態における自動イオン化と前期解離の競合過程に関して、二重共鳴を用いたレーザー分光学的研究をまとめたものである。

分子のイオン化エネルギーよりも高い領域に存在する中性分子の励起状態は超励起状態と呼ばれるが、分子をそれらの高エネルギー状態に励起すると、直ちに電子を放出してイオンとなるか、解離してフラグメントに分解するかのどちらかの結果となる。この2つの脱励起過程は、それぞれ、自動イオン化、前期解離といわれているが、互いに競合して現れ、超励起状態の基本的脱励起過程をなしている。しかしながら、前期解離は中性フラグメントに分解する過程であるから、それを検出することが難しく、その過程が確認されているのは水素分子だけである。多くの分子では、それが自動イオン化過程と競合するかどうかはもとより、その存在さえも明らかではない。

本論文では、NO 分子の振動励起したリュードベリ状態を対象として、二重共鳴レーザー分光法を用いて単一回転準位を選択的に励起して自動イオン化スペクトルを観測すること、および前期解離により生成した中性原子を共鳴多光子イオン化法を用いた原子生成スペクトルの観測、などを行って、自動イオン化と前期解離の競合過程を詳しく研究した。

第一に超励起リュードベリ状態(主量子数 $n = 8 \sim 12$, 電子角運動量 $l = 0 \sim 2$, 振動量子数 $v = 1$) において N (2D), N (4S), O (3P) の各原子が解離生成することを見だし、自動イオン化との競合過程の n や l 依存性を調べ、s-リュードベリ状態 ($l = 0$) では自動イオン化が主要脱励起過程で p-リュードベリ状態 ($l = 1$) では N (2D) + O (3P) が主要過程となること、特に f-リュードベリ状態 ($l = 3$) では N (4S) + O (3P) の過程が加わることを初めて示した。

更に、7f リュードベリ状態に注目して、脱励起過程の回転準位依存性を詳しく調べた。その結果、前期解離がイオンコアの近傍の価電子状態との直接結合によって起きることを初めて明らかにし、従来の定説を覆した。また、その効率は自動イオン化よりも4倍以上高いことを定量的に解析し、回転自動イオン化との競合を解析して前期解離の効率が圧倒的に大きいことを示した。

以上、本論文は二重共鳴分光法を駆使して NO 分子の高リュードベリ状態 ($n = 8 \sim 12$) の脱励起過程の全貌を解明することに成功し、分子の超励起状態に緩和に関する分光学的研究に多大の貢献をしたものと認められる。これは本人が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究の能力と学識を有することを示している。よって、藤井朱鳥提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。